

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-38635

(43)公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51)Int.Cl.⁹
G 0 3 F 7/11 5 0 3
7/00 5 0 3
7/039

F I
G 0 3 F 7/11 5 0 3
7/00 5 0 3
7/039

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 23 頁)

(21)出願番号 特願平9-195863

(22)出願日 平成9年(1997) 7月22日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 丹 史郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 滝田 敏

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 堀田 久

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

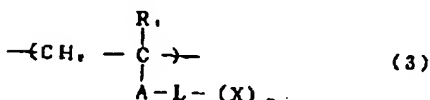
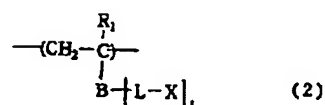
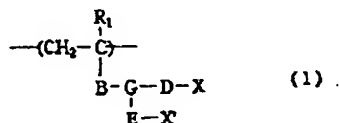
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性平版印刷版

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 残色、放置汚れ、白色化および耐印刷性の良好なポジ型感光性平版印刷版を提供する。

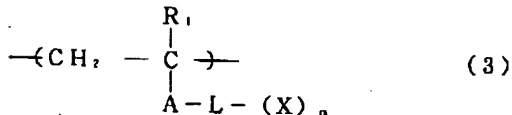
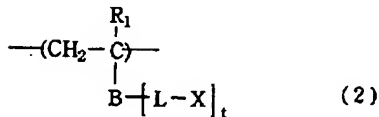
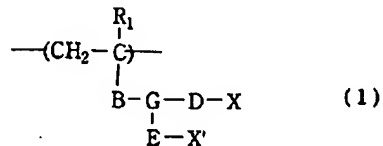
【解決手段】 親水化処理を施したアルミニウム支持体上に、下記一般式(1)、(2)又は(3)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を含有する中間層を設けた上に、ポジ型感光層を設けてなる感光性平版印刷版。

(式中、R₁ は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す。Bは芳香族基を表し、Aは-COO-基、-CONH-基、又は-CON(CH₃)-基を表す。Gは3価の連結基を表す。D及びEはそれぞれ独立して単結合あるいは2価の連結基を表し、Lは2価の連結基を表す。X及びX'はそれぞれ独立してpKaが7以下の酸基あるいはそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩を表す。tは2、3、4の整数を表し、mは2もしくは3を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水化処理を施したアルミニウム支持体上に、下記一般式(1)、(2)又は(3)で表されるくり返し単位を含む高分子化合物を含有する中間層を設けた上に、ポジ型感光層を設けてなる感光性平版印刷版。

【化1】



(式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す。Bは芳香族基を表し、Aは $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{CONH}-$ 基、又は $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 基を表す。Gは3価の連結基を表す。D及びEはそれぞれ独立して単結合あるいは2価の連結基を表し、Lは2価の連結基を表す。X及び X' はそれぞれ独立してpKaが7以下の酸基あるいはそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩を表す。tは2、3、4の整数を表し、mは2もしくは3を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は感光性平版印刷版に関し、特にポジ型感光性平版印刷版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、広く使用されているポジ型感光性平版印刷版は、粗面化処理あるいはアルカリエッチングあるいは陽極酸化処理を施したアルミニウム支持体上に、 α -キノンジアジド化合物を含むポジ型感光層を設けたものである。 α -キノンジアジド化合物は紫外線露光によりカルボン酸に変化することが知られており、画像露光後アルカリ水溶液で現像すると当該感光層の露光部のみが溶解除去され、支持体表面が露出する。従って、未露光部(画像部)は親油的な感光層が残存するためインキ受容部になり、露光部(非画像部)は親水的な

支持体表面が露出するため、水を保持しインキ反発部になる。ところが、アルミニウム支持体表面は親水性が不十分であるために、インキ反発力が不十分であり、非画像部にインキが付着する問題があった(以後、汚れ性能と呼ぶ)。従って、通常は汚れ性能を改良する目的で、非画像部を親水化する必要がある。ところが、一般に親水化処理した支持体上にポジ型感光層を設けると、親水的な支持体表面と親油的な感光層との密着が悪いため、正常に印刷することができる枚数が減ってしまうという問題がある(以後、耐刷性能という)。そこで、通常は現像時に、珪酸ナトリウムや珪酸カリウム等の珪酸塩を含むアルカリ現像液を用いることにより、現像時に非画像部支持体上に親水的な珪酸塩の被膜を形成することにより、非画像部のみを親水化していた。そこで、通常は現像液として珪酸ナトリウムや珪酸カリウム等の珪酸塩を含むアルカリ現像液を用いて、現像時に非画像部支持体上に親水的な珪酸塩の被膜を形成することにより、非画像部を親水化していた。ところが、珪酸塩を含む現像液を用いる場合、 SiO_2 に起因する固形物が析出しやすいこと、あるいは、現像廃液を処理する際、中和処理を行おうとすると SiO_2 に起因するゲルが生成する等の問題があった。

【0003】 従って、予め表面を親水化処理した支持体にポジ型感光層を設けても、支持体と感光層との密着が良く、耐刷性能が劣化しない技術が望まれていた。

【0004】 また、陽極酸化皮膜処理を施した基盤上に感光層を設けた印刷版を珪酸塩を含まないpH10~14程度のアルカリ現像液で現像すると、陽極酸化皮膜の溶解に伴い非画像部が白色化するという問題点もある。また、この時溶解する陽極酸化皮膜が現像液中に蓄積されて、カス、ヘドロを発生させるという問題もある。また、印刷時に版を放置すると、インキが非画像部から取れにくくなるという問題がある。このような現象を放置よごとと称している。更に、珪酸塩を含む現像液においても、現像して得られた平版印刷版の非画像部には感光層中に含まれる物質が不可逆的に吸着し、非画像部を汚染するためいわゆる残色(感光層中に添加した染料が、現像後の非画像部支持体上に残存する程度)が生じ、画像部と非画像部の識別が困難になるという問題もあった。

【0005】 従来から支持体の陽極酸化皮膜に対して種々の処理が提案されている。現像液に対する溶解防止効果があるといわれている水蒸気処理は、非画像部の白色化を防止することができたが、放置汚れの問題は解消できなかった。一方、陽極酸化皮膜を珪酸塩で処理すると、非画像部の白色化、放置汚れの問題は解決できるが、画像部の支持体上も珪酸塩処理により親水化されるため、親油的な感光層との密着が悪くなり、耐刷性能(印刷する際、正常に印刷できる枚数)が劣化する。

【0006】 上記の諸問題を解決するため、米国特許明

3

細書3, 136, 636号においては、ポリアクリル酸、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースのような水溶性ポリマーの中間層を設けることが提案されているが、未だ耐刷力の点で満足のゆくものではなかった。米国特許明細書4, 483, 913号においては、ポリ（ジメチルジアリルアンモニウムクロライド）のような4級アンモニウム化合物の中間層を設けることが提案されているが、汚れ性能が不十分であり満足のゆくものではなかった。また、予め表面を親水化処理した支持体にポジ感光層を設けたポジ型平版印刷版は、残色が十分ではなく、その改良が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、画像露光して現像処理した時、非画像部が白色化することなく、ヘドロやカスの発生や放置よごれが生じにくく、且つ耐刷性能が良好なポジ型感光性平版印刷版を提供することにある。本発明の目的はまた、残色が軽減あるいは解消されたポジ型感光性平版印刷版を提供することにある。更に、本発明の目的は珪酸塩を含まない現像液を用いて現像した場合においても、非画像部が白色化することなく、耐刷性能が良好で、放置汚れ及び残色が生じないポジ型感光性平版印刷版を提供することにある。

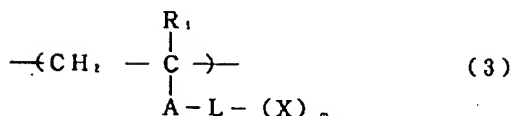
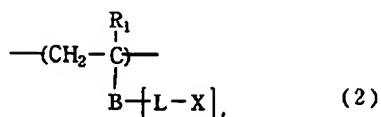
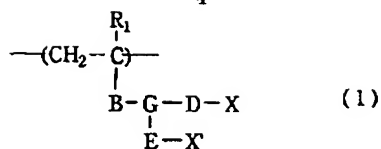
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、下記感光性平版印刷版により上記の目的を解決するに至った。すなわち、本発明は、親水化処理を施したアルミニウム支持体上に、下記一般式（1）、（2）又は（3）で表されるくり返し単位を含む高分子化合物を含有する中間層を設けた上に、ポジ型感光層を設けることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版により達成されたものである。

【0009】

【化2】

4



【0010】（式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す。Bは芳香族基を表し、Aは-COO-基、-CONH-基、又は-CON(CH₃)-基を表す。Gは3価の連結基を表す。D及びEはそれぞれ独立して単結合あるいは2価の連結基を表し、Lは2価の連結基を表す。X及びX' はそれぞれ独立してpKaが7以下の酸基あるいはそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩を表す。tは2、3、4の整数を表し、mは2もしくは3を表す。）

【0011】本発明では、予め支持体表面に珪酸塩処理などの親水化処理を施すことにより、非画像部の白色化及び放置よごれの発生、陽極酸化皮膜の溶解に伴うヘドロやカスの発生が防止できた。更に、驚くべきことに、親水処理した支持体上に一般式（1）、（2）又は

（3）で表される単量体を構成単位として含む高分子化合物を含有する中間層を設けることにより、支持体と感光層との間の密着力が向上し、耐刷性能が良好化した。一方、非画像部においては、当該高分子化合物中の芳香族環に直接・間接に結合した複数の酸基がアルカリ現像液により中和され、容易に解離するため、この高分子化合物は支持体表面から溶解除去される。従って、非画像部においては、現像処理により親水化処理された支持体表面が露出するため、汚れ性能も良好であった。本発明の平版印刷版は珪酸塩を含まない現像液を用いることが可能なため、珪酸塩に伴うヘドロやカスの発生についても改善できた。更に、驚くべきことに残色性能および基板の白色化防止性能も極めて良好であった。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の中間層形成に用いられる高分子化合物について詳しく説明する。本発明の高分子化合物は、前記一般式（1）、（2）又は（3）で表されるくり返し単位を含む高分子化合物である。本

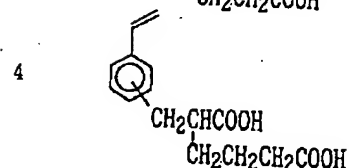
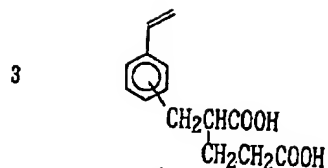
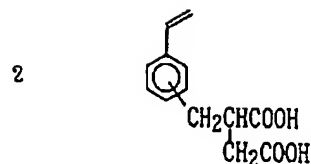
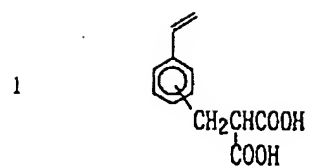
5

発明の高分子化合物の中で、好ましくは、この高分子化合物の主鎖構造がアクリル樹脂やメタクリル樹脂やポリスチレンのようなビニル系ポリマーあるいはウレタン樹脂あるいはポリエステルあるいはポリアミドであることを特徴とするポリマーである。より好ましくは、この高分子化合物の主鎖構造がアクリル樹脂やメタクリル樹脂やポリスチレンのようなビニル系ポリマーであることを特徴とするポリマーである。特に好ましくは、前記一般式(1)、(2)又は(3)で表されるくり返し単位を含むホモポリマーまたはコポリマーである。

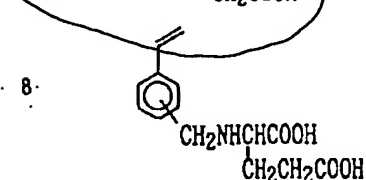
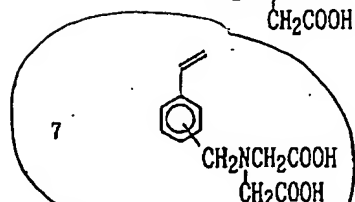
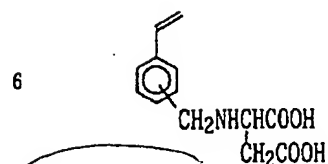
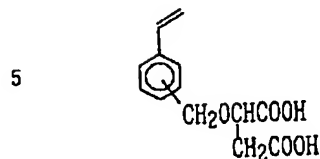
【0013】前記一般式(1)、(2)又は(3)において、 R_1 は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表すが、好ましくは水素原子、塩素原子、または炭素数1~4のアルキル基を表し、更に好ましくは水素原子またはメチル基を表す。前記一般式(1)、(2)又は(3)において、 B は置換もしくは無置換の芳香族基を表すが、好ましくはフェニレン基あるいは置換フェニレン基を表し、その置換基は水酸基、アミノ基、アルコキシ基、ハロゲン原子あるいはアルキル基である。更に好ましくは B はフェニレン基あるいは置換フェニレン基を表し、その置換基としては水酸基、アミノ基、炭素数1~3のアルコキシ基あるいは炭素数1~3のアルキル基である。また、特に好ましい B はフェニレン基である。 A は $-COO-$ 基、 $-CONH-$ 基、又は $-CON(C H_3)-$ 基を表す。 D 及び E はそれぞれ独立して単結合あるいは2価の連結基を表し、 L は2価の連結基を表すが、好ましくはアルキレン基あるいは分子式が $C_n H_{2n} O$ 、 $C_n H_{2n} S$ あるいは $C_n H_{2n+1} N$ で表される2価の連結基を表し(但し、ここで m は0~12の整数を表す)、更に好ましくは炭素数1~2のアルキレン基あるいは酸素原子で連結した炭素数1~2のアルキレン基を表す。 G は3価の連結基を表すが、好ましくは分子式が $C_n H_{2n-1}$ 、 $C_n H_{2n-1} O$ 、 $C_n H_{2n-1} S$ あるいは $C_n H_{2n} N$ で表される3価の連結基を表し(但し、 n は1~12の整数を表す)、更に好ましくは分子式が $C_n H_{2n-1}$ 、 $C_n H_{2n-1} O$ あるいは $C_n H_{2n} N$ で表される3価の連結基を表し(但し、ここでは n は0~4の整数を表す)、特に好ましくは、 $-CH=$ 、 $-CH_2 CH=$ 、 $-CH_2 O CH=$ 、 $-CH_2 N=$ で表される連結基である。 X 及び X' はそれぞれ独立して pK_a が7以下の酸基あるいはそのアルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩を表すが、好ましくは $-COOH$ 、 $-SO_3 H$ 、 $-OSO_3 H$ 、 $-PO_3 H_2$ 、 $-OPO_3 H_2$ であり、更に好ましくは $-COOH$ 、 $-PO_3 H_2$ あるいは $-OPO_3 H_2$ であり、特に好ましくは $-COOH$ である。 t は2、3、4の整数を表すが、好ましくは2又は3を表し、更に好ましくは2を表す。 m は2又は3を表す。

【0014】以下に一般式(1)、(2)又は(3)で表される単量体の具体例を示す。但し、これらは本発明の内容を限定するものではない。

【0015】
【化3】

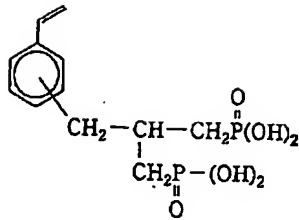


【0016】
【化4】

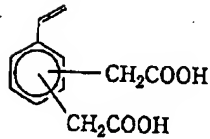


【化5】

9

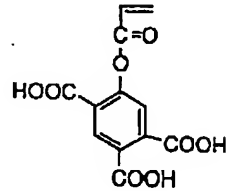
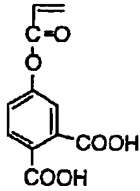


10

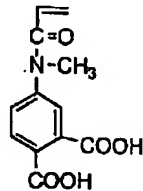
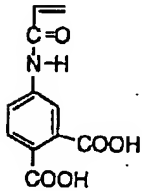


【0018】

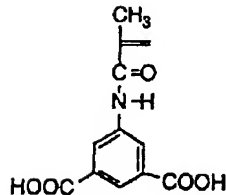
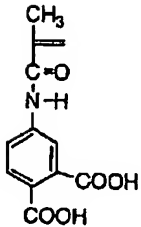
【化6】



20



30



【0019】なお、本発明で使用する高分子化合物中、一般式(1)、(2)又は(3)で表される化合物(構成単位)を20モル%以上、好ましくは40モル%以上含むことが望ましい。20モル%未満ではアルカリ現像時の溶解除去が不十分であり、またアルミニウム支持体表面および感光層との両方に対する密着性が不十分となり不適である。また、一般式(1)、(2)又は(3)で表される構成成分は1種類あるいは2種類以上組み合わせても良い。更に、当該発明に係る高分子化合物は、

10 構成単位あるいは組成比あるいは分子量の異なるものを2種類以上混合して用いてもよい。次に、当該発明に用いられる高分子化合物の代表的な例を以下に示す。なお、ポリマー構造の組成比はモル百分率を表す。

【0020】

【化7】

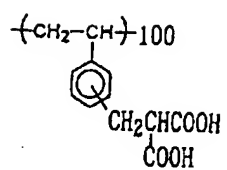
(6)

特開平11-38635

9

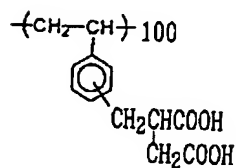
10

P-1



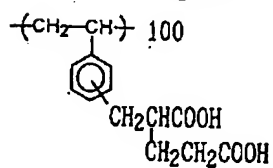
2.7万

P-2



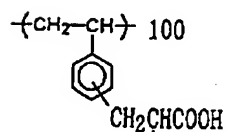
3.3万

P-3



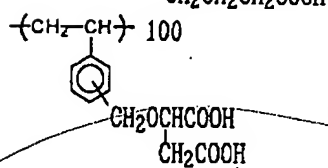
2.8万

P-4



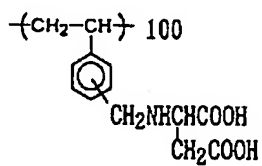
2.6万

P-5



3.8万

P-6

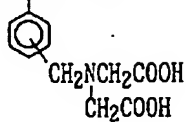
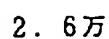


3.1万

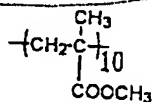
* * 【化8】

【0021】

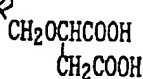
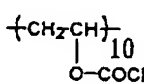
特開平11-38635

 $\setminus \begin{smallmatrix} 1 & 2 \end{smallmatrix}$ 

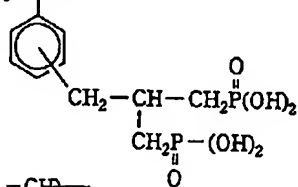
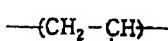
2. 8万



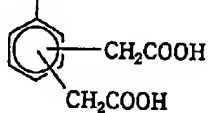
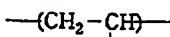
2. 2万



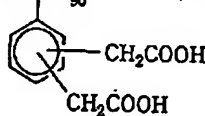
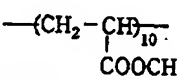
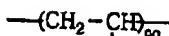
4.3万



3.8万



12万



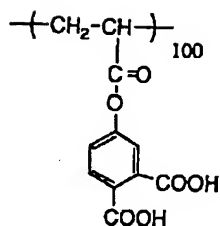
【0022】

* * 【化9】

13

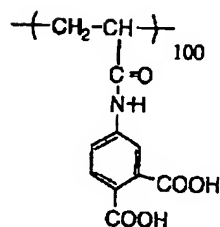
14

P-13



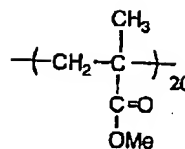
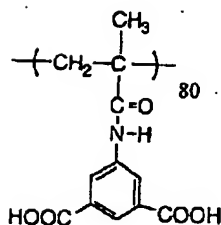
3.9万

P-14



4.5万

P-15



5.8万

【0023】本発明に係る高分子化合物は、一般には、ラジカル連鎖重合法を用いて製造することができる

(“Textbook of Polymer Science” 3rd ed, (1984) F.W. Billmeyer, A Wiley-Interscience Publication参照)。本発明に係る高分子化合物の分子量は広範囲であってもよいが、光散乱法を用いて測定した時、重量平均分子量 (Mw) が500~2,000,000であることが好ましく、また2,000~600,000の範囲であることが更に好ましい。また、この高分子化合物中に含まれる未反応モノマー量は広範囲であってもよいが、20wt%以下であることが好ましく、また10Wt%以下であることが更に好ましい。

【0024】次に、本発明に係る高分子化合物の合成例を示す。

〔合成例〕

〔No. P-7〕の合成

ビニルベンジルイミノジ酢酸 (モノマー例7) (m/p 比: 約2/1の混合物) 249.3g (1.0mmol) および2-メトキシエタノール581.6gを1Lの3口フラスコに取り、窒素気流下撹拌しながら、加熱し75℃に保った。次に、2,2-アゾビス (イソ酪酸) ジメチル2.30g (10mmol) を加え、撹拌を続けた。2時間後、2,2-アゾビス (イソ酪酸) ジメチル2.30g (10mmol) を追加した。更に、2時間後、2,2-アゾビス (イソ酪酸) ジメチル2.30g (10mmol) を追加した。2時間撹拌した後、室温*50

*まで放冷した。この反応液を撹拌下4Lの水中に注いだ。析出する固体をろ取し、乾燥した。その収量は225gであった。得られた固体は光散乱法で分子量測定を行った結果、重量平均分子量 (Mw) は2.6万であった。本発明に係る他の高分子化合物も同様の方法で合成される。

【0025】本発明に係る高分子化合物の中間層は、後述する親水化処理を施したアルミニウム板上に種々の方法により塗布して設けられる。

【0026】この層は次のような方法で設けることができる。メタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤あるいはこれら有機溶剤と水との混合溶剤に本発明に係る高分子化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、メタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤あるいはこれら有機溶剤と水との混合溶剤もしくはそれらの混合溶剤に本発明の高分子化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して高分子化合物を吸着させ、しかる後、水などによって洗浄、乾燥して有機中間層を設ける方法である。前者の方法では、上記高分子化合物の0.005~10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01~20重量%、好ましくは0.05~5重量%であり、浸漬温度は20~90℃、

好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。上記の溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸などの無機酸、ニトロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸、フェニルホスホン酸などの有機ホスホン酸、安息香酸、クマル酸、リンゴ酸などの有機カルボン酸など種々有機酸性物質、ナフタレンスルホンクロライド、ベンゼンスルホンクロライドなどの有機酸クロライド等によりpHを調整し、pH=0～12、より好ましくはpH=0～5、の範囲で使用することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。本発明の高分子化合物の乾燥後の被覆量は、2～100mg/m²が適当であり、好ましくは5～50mg/m²である。上記被覆量が2mg/m²よりも少ないと、十分な効果が得られない。また、100mg/m²よりも多くても同様である。

【0027】次に本発明のポジ型感光性平版印刷版について(1)支持体、(2)感光性組成物、(3)現像処理の順に詳しく説明する。また、本発明において、感光性平版印刷版はPS版ということもある。

【0028】<1>支持体

以下に本発明のポジ型感光性平版印刷版に使用される支持体及びその処理に関して説明する。

(アルミニウム板)本発明において用いられるアルミニウム板は、純アルミニウムまたはアルミニウムを主成分とし微量の異原子を含むアルミニウム合金等の板状体である。この異原子には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合成組成としては、10重量%以下の異原子含有率のものである。本発明に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは、精錬技術上製造が困難であるため、できるだけ異原子を含まないものがよい。また、上述した程度の異原子含有率のアルミニウム合金であれば、本発明に使用し得る素材という事ができる。このように本発明に使用されるアルミニウム板は、その組成が特に限定されるものではなく、従来公知、公用の素材のものを適宜利用する事ができる。好ましい素材としては、JIS A 1050、同1100、同1200、同3003、同3103、同3005材が含まれる。本発明において用いられるアルミニウム板の厚さは、約0.1mm～0.6mm程度である。アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、表面の圧延油を除去するための、例えば界面活性剤またはアルカリ性水溶液で処理する脱脂処理が必要に応じて行われる。

【0029】(粗面化処理及び陽極酸化処理)アルミニウム板の表面を粗面化処理する方法としては、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方

法および化学的に表面を選択溶解させる方法がある。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などと称せられる公知の方法を用いることが出来る。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することが出来る。このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、リン酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲にあれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0～6.0g/m²の範囲である。陽極酸化皮膜が1.0g/m²未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付く易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。尚、このような陽極酸化処理は平版印刷版の支持体の印刷に用いる面に施されるが、電気力線の裏回りにより、裏面にも0.01～3g/m²の陽極酸化皮膜が形成されるのが一般的である。

【0030】(親水化処理)上述の処理を施した後に用いられる親水化処理としては、従来より知られている、親水化処理が用いられる。このような親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、第3,181,461号、第3,280,734号、第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属珪酸塩(例えば珪酸ナトリウム水溶液)法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液中で浸漬処理されるか又は電解処理される。あるいは、特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、第4,153,461号、第4,689,272号に開示されている様なポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。これらの中で、本発明において特に好ましい親水化処理は珪酸塩処理である。珪酸塩処理について以下に説明する。

【0031】(珪酸塩処理)上述の如き処理を施したアルミニウム板の陽極酸化皮膜を、アルカリ金属珪酸塩が0.1～30重量%、好ましくは0.5～10重量%であり、25℃でのpHが10～13である水溶液に、例えば15～80℃で0.5～120秒浸漬する。アルカ

17

リ金属珪酸塩水溶液のpHが10より低いと液はゲル化し13.0より高いと酸化皮膜が溶解されてしまう。本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、珪酸钠、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、磷酸塩、酢酸塩、蓚酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩として、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、蓚酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。アルカリ土類金属塩もしくは、第IVB族金属塩は単独又は2以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01~10重量%であり、更に好ましい範囲は0.05~5.0重量%である。珪酸塩処理により、アルミニウム板表面上の親水性が一層改善されるため、印刷の際、インクが非画像部に付着しにくくなり、汚れ性能が向上する。

【0032】(バックコート)支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては、特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号公報記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから与えられる金属酸化物の被覆層が耐現像性に優れており特に好ましい。

【0033】<2>感光性組成物

次に本発明の感光性平版印刷版に使用する感光性組成物について詳しく述べる。本発明に使用される感光性組成物としては、露光前後で現像液に対する溶解性、又は膨潤性が変化するものであればいずれでも使用できる。以下、代表的な感光性組成物について説明するが、これにより本発明は限定されない。

【0034】感光性組成物の感光性化合物としては、 α -キノンジアジド化合物が挙げられ、その代表例として α -ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。 α -ナフトキノンジアジド化合物としては、特公昭43-28403号公報に記載されている1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとピロガロールアセトン樹脂とのエステルであるものが好ましい。

【0035】その他の好適な α -キノンジアジド化合物

18

としては米国特許第3,046,120号及び同第3,188,210号明細書中に記載されている1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルがある。

【0036】その他の有用な α -ナフトキノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され、知られているものが挙げられる。例えば、特開昭47-5303号、同48-63802号、同48-63803号、同48-96575号、同49-38701号、同48-13354号、特公昭37-18015号、同41-11222号、同45-9610号、同49-17481号、特開平5-11444号、特開平5-19477号、特開平5-19478号、特開平5-107755号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号等の各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

【0037】更にその他の α -キノンジアジド化合物としては、分子量1,000以下のポリヒドロキシ化合物と1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとの反応により得られる α -ナフトキノンジアジド化合物も使用することができる。例えば特開昭51-139402号、同58-150948号、同58-203434号、同59-165053号、同60-121445号、同60-134235号、同60-163043号、同61-118744号、同62-10645号、同62-10646号、同62-153950号、同62-178562号、同64-76047号、米国特許第3,102,809号、同第3,126,281号、同第3,130,047号、同第3,148,983号、同第3,184,310号、同第3,188,210号、同第4,639,406号等の各公報又は明細書に記載されているものを挙げることができる。

【0038】これらの α -ナフトキノンジアジド化合物を合成する際には、ポリヒドロキシ化合物のヒドロキシル基に対して1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドを0.2~1.2当量反応させることが好ましく、0.3~1.0当量反応させることがさらに好ましい。1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとしては、1,2-ジアゾナフトキノン-5-スルホン酸クロリドが好ましいが、1,2-ジアゾナフトキノン-4-スルホン酸クロリドも用いることができる。また得られる α -ナフトキノンジアジド化合物は、1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル基の位置及び導入量の種々異なるものの混合物となるが、ヒドロキシル基がすべて1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステ

ルに転換された化合物がこの混合物中に占める割合（完全にエステル化された化合物の含有率）は5モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは20～99モル%である。

【0039】また、*o*-ナフトキノンジアジド化合物を用いずにポジ型に作用する感光性化合物として、例えば特公昭52-2696号に記載されている*o*-ニトリルカルビノールエステル基を含有するポリマー化合物やビリジニウム基含有化合物（特開平4-365049号など）、ジアゾニウム基含有化合物（特開平5-249664号、特開平6-83047号、特開平6-324495号、特開平7-72621号など）も本発明に使用することが出来る。更に光分解により酸を発生する化合物と（特開平4-121748号、特開平4-365043号など）、酸により解離するC-O-C基又はC-O-Si基を有する化合物との組み合わせ系も本発明に使用することができる。例えば光分解により酸を発生する化合物とアセタール又はO、N-アセタール化合物との組み合わせ（特開昭48-89003号など）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組み合わせ（特開昭51-120714号など）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組み合わせ（特開昭53-133429号など）、エノールエーテル化合物との組み合わせ（特開昭55-12995号、特開平4-19748号、特開平6-230574号など）、N-アシルイミノ炭素化合物との組み合わせ（特開昭55-126236号など）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組み合わせ（特開昭56-17345号など）、シリルエステル基を有するポリマーとの組み合わせ（特開昭60-10247号など）、及びシリルエーテル化合物との組み合わせ（特開昭60-37549号、特開昭60-121446号、特開昭63-236028号、特開昭63-236029号、特開昭63-276046号など）等が挙げられる。本発明の感光性組成物中に占めるこれらのポジ型に作用する感光性化合物（上記のような組み合わせを含む）の量は10～50重量%が適当であり、より好ましくは15～40重量%である。

【0040】*o*-キノンジアジド化合物は単独でも感光層を構成し得るが、結合剤（バインダー）としてのアルカリ水に可溶性の樹脂と共に使用することが好ましい。このようなアルカリ水に可溶性の樹脂としては、この性質を有するノボラック樹脂があり、たとえばフェノールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（*m*-、*p*-、*o*-又は*m*-/*p*-/*o*-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂などのクレゾールホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。これらのアルカリ性可溶性高分子化合物は、重量平均分子量が500～100,000のものが好ましい。その

他、レゾール型のフェノール樹脂類も好適に用いられ、フェノール/クレゾール（*m*-、*p*-、*o*-又は*m*-/*p*-/*o*-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂が好ましく、特に特開昭61-217034号公報に記載されているフェノール樹脂類が好ましい。

【0041】また、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号公報に記載のスルホンアミド基を有するビニル樹脂やウレタン樹脂、特開平7-28244号、特開平7-36184号、特開平7-36185号、特開平7-248628号、特開平7-261394号、特開平7-333839号公報などに記載の構造単位を有するビニル樹脂など種々のアルカリ可溶性の高分子化合物を含有させることができる。特にビニル樹脂においては、以下に示す（1）～（14）のアルカリ可溶性基含有モノマーから選ばれる少なくとも1種を重合成分として有する皮膜形成性樹脂が好ましい。

【0042】（1）N-（4-ヒドロキシフェニル）アクリルアミドまたはN-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、*o*-、*m*-または*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-または*m*-ブromo-*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-または*m*-クロル-*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-、*m*-または*p*-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート等の芳香族水酸基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびヒドロキシスチレン類、

（2）アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびそのハーフエステル、イタコン酸、無水イタコン酸およびそのハーフエステルなどの不飽和カルボン酸、

【0043】（3）N-（*o*-アミノスルホニルフェニル）アクリルアミド、N-（*m*-アミノスルホニルフェニル）アクリルアミド、N-（*p*-アミノスルホニルフェニル）アクリルアミド、N-〔1-（3-アミノスルホニル）ナフチル〕アクリルアミド、N-（2-アミノスルホニルエチル）アクリルアミドなどのアクリルアミド類、N-（*o*-アミノスルホニルフェニル）メタクリルアミド、N-（*m*-アミノスルホニルフェニル）メタクリルアミド、N-（*p*-アミノスルホニルフェニル）メタクリルアミド、N-〔1-（3-アミノスルホニル）ナフチル〕メタクリルアミド、N-（2-アミノスルホニルエチル）メタクリルアミドなどのメタクリルアミド類、また、*o*-アミノスルホニルフェニルアクリレート、*m*-アミノスルホニルフェニルアクリレート、*p*-アミノスルホニルフェニルアクリレート、1-（3-アミノスルホニルフェニルナフチル）アクリレートなどのアクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、

o-アミノスルホンフェニルメタクリレート、m-アミノスルホンフェニルメタクリレート、p-アミノスルホンフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホンフェニルナフチル)メタクリレートなどのメタクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、

【0044】(4) トシルアクリルアミドのように置換基があってもよいフェニルスルホンアクリルアミド、およびトシルメタクリルアミドのような置換基があってもよいフェニルスルホンメタクリルアミド。更に、これらのアルカリ可溶性基含有モノマーの他に以下に記す(5)~(14)のモノマーを共重合した皮膜形成性樹脂が好適に用いられる。

(5) 脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、

(6) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどの(置換)アクリル酸エステル、

(7) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの(置換)メタクリル酸エステル、

【0045】(8) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミドおよびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド、

(9) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエー

テル類、

【0046】(10) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、

(11) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類、

(12) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどのビニルケトン類、

10 (13) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどのオレフィン類、

(14) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど。

【0047】これらのアルカリ可溶性高分子化合物は、重量平均分子量が500~500,000のものが好ましい。このようなアルカリ可溶性高分子化合物は1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、全組成物の80重量%以下、好ましくは30~80重量%、より好ましくは50~70重量%の添加量で用いられる。この範囲であると現像性及び耐刷性の点で好ましい。

20 【0048】更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、 α -ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールホルムアルデヒドとの縮合物あるいはこれらの縮合物の α -ナフトキノンジアドスルホン酸エステル(例えば特開昭61-243446号に記載のもの)を併用することは画像の感脂性を向上させる上で好ましい。

30 【0049】(現像促進剤)本発明における感光性組成物中には、感度アップおよび現像性の向上のために環状酸無水物類、フェノール類および有機酸類を添加することが好ましい。環状酸無水物としては米国特許4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

50 【0050】更に、有機酸類としては、特開昭60-8

8942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキセン-2,2-ジカルボン酸、10 エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物類、フェノール類および有機酸類の感光性組成物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0051】(現像安定剤)また、本発明における感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性(いわゆる現像許容性)を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平4-68355号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどが挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)およびアルキルイミダゾリン系(例えば、商品名レボン15、三洋化成(株)製)などが挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0052】(焼き出し剤、染料、その他)本発明における感光性組成物中には、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤、画像着色剤としての染料やその他のフィラーなどを加えることができる。本発明に用いることの*

一般式(1)

*できる染料としては、特開平5-313359号公報に記載の塩基性染料骨格を有するカチオンと、スルホン酸基を唯一の交換基として有し、1~3個の水酸基を有する炭素数10以上の有機アニオンとの塩からなる塩基性染料をあげることができる。添加量は、全感光性組成物の0.2~5重量%である。

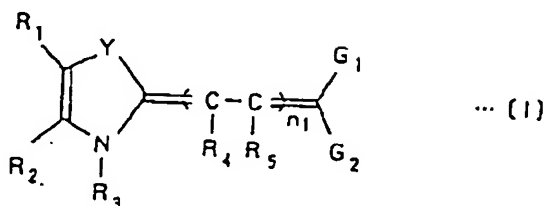
【0053】また、上記特開平5-313359号公報に記載の染料と相互作用して色調を変えさせる光分解物を発生させる化合物、例えば特開昭50-36209号(米国特許3,969,118号)に記載のo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイド、特開昭53-36223号(米国特許4,160,671号)に記載のトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチルトリシジン、特開昭55-62444号(米国特許2,038,801号)に記載の種々のo-ナフトキノンジアジド化合物、特開昭55-77742号(米国特許4,279,982号)に記載の2-トリハロメチル-5-アリール1,3,4-オキサジアゾール化合物などを添加することができる。これらの化合物は単独又は混合し使用することができる。これらの化合物のうち400nmに吸収を有する化合物を先の黄色染料として用いてもよい。

【0054】画像の着色剤として前記上記特開平5-313359号公報に記載の染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて好適な染料として油溶性染料および塩基染料をあげることができる。具体的には、オイルグリーンBG、オイルブルーBO S、オイルブルー#603、(以上、オリエント化学工業株式会社製)、ビクトリアピュアブルーBOH、ビクトリアピュアブルーNAPS、エチルバイオレット6HNAPS〔以上、保土谷化学工業(株)製〕、ローダミンB〔C145170B〕、マラカイトグリーン(C142000)、メチレンブルー(C152015)等をあげることができる。

【0055】また本発明における感光性組成物中には、以下の黄色系染料を添加することができる。一般式〔I〕、〔II〕あるいは〔III〕で表わされ、417nmの吸光度が436nmの吸光度の70%以上である黄色系染料

【0056】

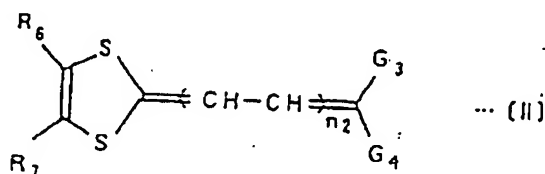
〔化10〕



25

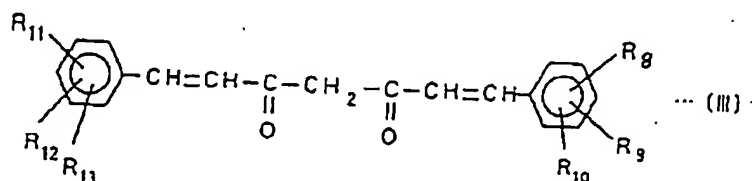
【0057】式〔I〕中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~10のアルキル基、アリール基又はアルケニル基を示す。また R_1 と R_2 は環を形成してもよい。 R_3 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~10のアルキル基を示す。 G_1 、 G_2 はそれぞれ独立にアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はフルオロアルキルスルホニル基を示す。また G_1 と G_2 は環を形成してもよい。さらに R_1 、 $*10$

一般式〔II〕



【0059】式〔II〕中、 R_6 及び R_7 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ヘテロ環基、置換ヘテロ環基、アリル基又は置換アリル基を表わし、また、 R_6 と R_7 とは共にそれが結合している炭素原子と共に環を形成しても良い。 n_2 は0、1又は2を表わす。 G_3 及び G_4 はそれぞれ独立に、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換アリールオキシカルボニル基、アシル基、置換アシル基、アリールカルボニル基、置換アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ア※

一般式〔III〕



【0061】式〔III〕中、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} はそれぞれ同じでも異なってもよく水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、クロル基、ブ

ロモ基を表わす。
【0062】本発明における感光性平版印刷版は、前記の各感光性組成物の成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布することによって得られる。ここで使用する溶媒としては、γ-ブチロラクトン、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-★50

26

* R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 G_1 、 G_2 のうち1つ以上に1つ以上のスルホン酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、イミド基、N-スルホニルアミド基、フェノール性水酸基、スルホンイミド基、又はその金属塩、無機又は有機アンモニウム塩を有する。 Y はO、S、NR (R は水素原子もしくはアルキル基又はアリール基)、Se、 $-\dot{C}(CH_3)_2-$ 、 $-\dot{C}H=CH-$ より選ばれる2価原子団を示し、 n_1 は0又は1を示す。

【0058】

【化11】

※アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、フルオロアルキルスルホニル基を表わす。ただし、 G_3 と G_4 が同時に水素原子となることはない。また、 G_3 と G_4 とはそれが結合している炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成しても良い。さらに R_6 、 R_7 、 G_3 、 G_4 のうち1つ以上に1つ以上のスルホン酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、イミド基、N-スルホニルアミド基、フェノール性水酸基、スルホンイミド基、又はその金属塩、無機又は有機アンモニウム塩を有する。

【0060】

【化12】

★プロピルアセート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、水、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセトン、ジアセトンアルコール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどがあり、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。そして上記成分中の濃度(固形分)は、2~50重量%が適当である。塗布量としては0.5 g/m²~4.0 g/m²が好ましい。0.5 g/m²より少ないと耐刷性が劣化する。4.0 g/m²より多いと耐刷性は向上するが、感度が低下してしまう。

【0063】本発明における感光性組成物中には、塗布法を良好化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界

面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性組成物の0.01~1重量%であり、更に好ましくは0.05~0.5重量%である。以上のようにして得られた平版印刷版では原画フィルムに対して忠実な印刷物を得ることができるが焼ボケ及び印刷物のがさつき感が悪い。焼ボケを改良する方法としてこのようにして設けられた感光量の表面を凹凸にする方法がある。例えば特開昭61-258255号公報に記載されているように感光液中に数 μm の粒子を添加し、それを塗布する方法があるがこの方法では焼ボケの改良効果も小さくかつがさつき感は全く改良されない。

【0064】ところが、例えば特開昭50-125805号、特公昭57-6582号、同61-28986号、同62-62337号公報に記載されているような感光量の表面に凹凸となる成分をつける方法を用いると焼ボケは改良され、更に印刷物のがさつき感は良化する。更に、特公昭55-30619号公報に記載されているように感光物の感光波長領域に吸収を持つ光吸収剤をマット層中に含有させると焼ボケ・がさつき感がさらに良化する。また1インチ175線の線数からなる原画フィルムよりも焼ボケしやすく、印刷物のがさつき感が出やすい1インチ300線以上の線数からなる原画フィルムおよびFMスクリーニングにより得られた原画フィルムを用いても良好な印刷物を得ることができる。以上のように感光性印刷版の感光層表面に設けられた微少パターンは次のようなものが望ましい。すなわち塗布部分の高さは1~40 μm 、特に2~20 μm の範囲が好ましく、大きさ(幅)は10~10000 μm 、特に20~200 μm の範囲が好ましい。また量は1~1000個/ mm^2 、好ましくは5~500個/ mm^2 の範囲である。

【0065】<3>現像処理

次に、本発明の感光性平版印刷版の現像処理について説明する。

(露光) 本発明の感光性平版印刷版は像露光された後に現像処理される。像露光に用いられる活性光線の光源としてはカーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、ケミカルランプなどがある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また、g線、i線、D e e p -UV光、高密度エネルギービーム(レーザービーム)も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、Kr Fエキシマレーザー、半導体レーザー、YAGレーザーなどが挙げられる。

【0066】(現像液) 本発明の感光性平版印刷版の現像液として好ましいものは、実質的に有機溶剤を含まないアルカリ性の水溶液である。具体的には珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、NaOH、KOH、LiOH、第3

リン酸ナトリウム、第2リン酸ナトリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア水などのような水溶液が適当である。更に好ましくは(a)非還元糖から選ばれる少なくとも一種の糖類および(b)少なくとも一種の塩基を含有し、pHが9.0~13.5の範囲にある現像液である。以下この現像液について詳しく説明する。なお、本明細書中において、特にことわりのない限り、現像液とは現像開始液(狭義の現像液)と現像補充液とを意味する。

【0067】(非還元糖及び塩基) この現像液は、その主成分が、非還元糖から選ばれる少なくとも一つの化合物と、少なくとも一種の塩基からなり、液のpHが9.0~13.5の範囲であることを特徴とする。かかる非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体および糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも好適に用いられる。トレハロース型少糖類には、サッカロースやトレハロースがあり、配糖体としては、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。また糖アルコールとしてはD、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズリットおよびアロズルシットなどが挙げられる。更に二糖類の水素添加で得られるマルチトールおよびオリゴ糖の水素添加で得られる還元体(還元水あめ)が好適に用いられる。これらの中で特に好ましい非還元糖は糖アルコールとサッカロースであり、特にD-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用があることと、低価格であることで好ましい。これらの非還元糖は、単独もしくは二種以上を組み合わせ使用でき、それらの現像液中に占める割合は0.1~30重量%が好ましく、更に好ましくは、1~20重量%である。この範囲以下では十分な緩衝作用が得られず、またこの範囲以上の濃度では、高濃縮化し難く、また原価アップの問題が出てくる。尚、還元糖を塩基と組み合わせ使用した場合、経時的に褐色に変色し、pHも徐々に下がり、よって現像性が低下するという問題点がある。

【0068】非還元糖に組み合わせる塩基としては従来より知られているアルカリ剤が使用できる。例えば、水酸化ナトリウム、同カリウム、同リチウム、燐酸三ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、燐酸二ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、硼酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメ

チルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロピノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。これらの中で好ましいのは水酸化ナトリウム、同カリウムである。その理由は、非還元糖に対するこれらの量を調整することにより広いpH領域でpH調整が可能となるためである。また、燐酸三ナトリウム、同カリウム、炭酸ナトリウム、同カリウムなどもそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。これらのアルカリ剤は現像液のpHを9.0~13.5の範囲になるように添加され、その添加量は所望のpH、非還元糖の種類と添加量によって決められるが、より好ましいpH範囲は10.0~13.2である。

【0069】現像液には更に、糖類以外の弱酸と強塩基からなるアルカリ性緩衝液が併用できる。かかる緩衝液として用いられる弱酸としては、 pK_a が10.0~13.2のものが好ましい。このような弱酸としては、Pergamon Press社発行のIONISATION CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONなどに記載されているものから選ばれ、例えば2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール-1 (pK_a 12.74)、トリフルオロエタノール (同12.37)、トリクロロエタノール (同12.24) などのアルコール類、ピリジン-2-アルデヒド (同12.68)、ピリジン-4-アルデヒド (同12.05) などのアルデヒド類、サリチル酸 (同13.0)、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 (同12.84)、カテコール (同12.6)、没食子酸 (同12.4)、スルホサリチル酸 (同11.7)、3,4-ジヒドロキシスルホン酸 (同12.2)、3,4-ジヒドロキシ安息香酸 (同11.94)、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン (同11.82)、ハイドロキノン (同11.56)、ピロガロール (同11.34)、 α -クレゾール (同10.33)、レゾルシノール (同11.27)、 p -クレゾール (同10.27)、 m -クレゾール (同10.09) などのフェノール性水酸基を有する化合物、

【0070】2-ブタノンオキシム (同12.45)、アセトキシム (同12.42)、1,2-シクロヘプタンジオンジオキシム (同12.3)、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム (同12.10)、ジメチルグリオキシム (同11.9)、エタンジアミドジオキシム (同11.37)、アセトフェノンオキシム (同11.35) などのオキシム類、アデノシン (同12.56)、イノシン (同12.5)、グアニン (同12.3)、シトシン (同12.2)、ヒポキサンチン (同1

2.1)、キサンチン (同11.9) などの核酸関連物質、他に、ジエチルアミノメチルホスホン酸 (同12.32)、1-アミノ-3,3,3-トリフルオロ安息香酸 (同12.29)、イソプロピリデンジホスホン酸 (同12.10)、1,1-エチリデンジホスホン酸 (同11.54)、1,1-エチリデンジホスホン酸1-ヒドロキシ (同11.52)、ベンズイミダゾール (同12.86)、チオベンズアミド (同12.8)、ピコリンチオアミド (同12.55)、バルビツル酸 (同12.5) などの弱酸が挙げられる。

【0071】これらの弱酸の中で好ましいのは、スルホサリチル酸、サリチル酸である。これらの弱酸に組み合わせる塩基としては、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムが好適に用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。上記の各種アルカリ剤は濃度および組み合わせによりpHを好ましい範囲内に調整して使用される。

【0072】(界面活性剤) 現像液には、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の好ましい例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、*N,N*-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシドなどの非イオン性界面活性剤、

【0073】脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、*N*-メチル-*N*-オレイルタウリンナトリウム塩、*N*-アルキルスルホ琥珀酸モノアミドナトリウム

31

塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステル硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合物の部分酸化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合物の部分酸化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類などのアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩類、テトラブチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体などのカチオン性界面活性剤、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類などの両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンなどのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含される。

【0074】更に好ましい界面活性剤は分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤である。かかるフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどのアニオン型、パーフルオロアルキルベタインなどの両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩などのカチオン型およびパーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせ使用することができ、現像液中に0.001~10重量%、より好ましくは0.01~5重量%の範囲で添加される。

【0075】(現像安定化剤) 現像液には、種々の現像安定化剤が用いられる。それらの好ましい例として、特開平6-282079号公報記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩およびジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。更には、特開昭50-51324号公報記載のアニオン界面活性剤

32

または両性界面活性剤、また特開昭55-95946号公報記載の水溶性カチオン性ポリマー、特開昭56-142528号公報に記載されている水溶性の両性高分子電解質がある。更に、特開昭59-84241号公報のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭60-111246号公報記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック重合型の水溶性界面活性剤、特開昭60-129750号公報のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭61-215554号公報記載の重量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開昭63-175858号公報のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平2-39157号公報の酸またはアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

【0076】(有機溶剤) 本発明の現像液は実質的に有機溶剤を含まないものであるが、必要により有機溶剤が加えられる。かかる有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノールおよび4-メチルシクロヘキサノール、N-フェニルエタノールアミンおよびN-フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。本発明の現像液において実質的に有機溶剤を含まないとは、有機溶剤の含有量が使用液の総重量に対して5重量%以下であることをいう。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶剤の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これは界面活性剤の量が少なく、有機溶剤の量を多く用いると有機溶剤が完全に溶解せず、従って、良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0077】(還元剤) 現像液には更に還元剤を加えることができる。これは印刷版の汚れを防止するものであり、特に感光性ジアゾニウム塩化合物を含むネガ型感光性平版印刷版を現像する際に有効である。好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノ、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなどのフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水

33

素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05～5重量%の範囲で含有される。

【0078】(有機カルボン酸) 現像液には更に有機カルボン酸を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数6～20の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カブロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数8～12のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれした炭素鎖のものでもよい。芳香族カルボン酸としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、o-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、o-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるためにナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。本発明で用いる現像液の有機カルボン酸の含有量は格別な制限はないが、0.1重量%より低いと効果が十分でなく、また10重量%以上ではそれ以上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げることがある。従って、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1～10重量%であり、より好ましくは0.5～4重量%である。

【0079】(その他) 現像液には、更に必要に応じて、防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤および硬水軟化剤などを含有させることもできる。硬水軟化剤としては例えば、ポリリン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸および1,3-ジアミノ-2-アロパノールテトラ酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミン

34

ペンタ(メチレンホスホン酸)、トリエチレンテトラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ(メチレンホスホン酸)および1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩を挙げることができる。

【0080】このような硬水軟化剤はそのキレート化力と使用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液に0.01～5重量%、より好ましくは0.01～0.5重量%の範囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。現像液の残余の成分は水である。現像液は、使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は、各成分が分離や析出を起こさない程度が適当である。

【0081】本発明の感光性平版印刷版の現像液としてはまた、特開平6-282079号公報記載の現像液も使用できる。これは、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (Mはアルカリ金属を示す) のモル比が0.5～2.0の珪酸アルカリ金属塩と、水酸基を4以上有する糖アルコールに5モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物を含有する現像液である。糖アルコールは糖のアルデヒド基およびケトン基を還元してそれぞれ第一、第二アルコール基としたものに相当する多価アルコールである。糖アルコールの具体的な例としては、D、L-トレイット、エリトリット、D、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズルシット、アロズルシットなどであり、更に糖アルコールを縮合したジ、トリ、テトラ、ペンタおよびヘキサグリセリンなども挙げられる。上記水溶性エチレンオキシド付加化合物は上記糖アルコール1モルに対し5モル以上のエチレンオキシドを付加することにより得られる。さらにエチレンオキシド付加化合物には必要に応じてプロピレンオキシドを溶解性が許容できる範囲でブロック共重合させてもよい。これらのエチレンオキシド付加化合物は単独もしくは二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの水溶性エチレンオキシド付加化合物の添加量は現像液(使用液)に対して0.001～5重量%が適しており、より好ましくは0.001～2重量%である。この現像液にはさらに、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて、前述の種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

【0082】(現像および後処理) かかる組成の現像液で現像処理されたPS版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を主成分と

35

するフィニッシャーや保護ガム液で後処理を施される。本発明のPS版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせる用いることができる。近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、PS版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、PS版を搬送する装置と、各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みのPS版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像および後処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによってPS版を浸漬搬送させて現像処理する方法や、現像後一定量の少量の水洗水を版面に供給して水洗し、その廃水を現像液原液の希釈水として再利用する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じてそれぞれの補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0083】

【実施例】次に、本発明の実施例を示し、詳細に説明するが、勿論本発明の範囲は、これらによって限定されるものではない。なお、下記実施例におけるパーセントは、他に指定のない限り、すべて重量%である。

(実施例1~4、比較例1~5) 厚さ0.24mmのJIS A1050アルミニウム板の表面をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液を用い砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウム水溶液に70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、20% HNO_3 で中和洗浄、水洗した。これを $V_A=12.7\text{V}$ の条件下で正弦波の交番波形電 *

36

*流を用いて1%硝酸水溶液中で260クーロン/ dm^2 の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ0.55 μm (Ra表示)であった。ひきつづいて30%の H_2SO_4 水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、20% H_2SO_4 水溶液中で電流密度14A/ dm^2 、陽極酸化皮膜量が2.5g/ m^2 相当になるように陽極酸化し、水洗して基板[A]を作成した。基板[A]を珪酸ナトリウム2.5重量%水溶液で30℃で10秒処理し、水洗して基板[B]を作成した。この様にして処理された基板[A]あるいは[B]の表面に表1に示した本発明の高分子化合物を下記の組成の塗液を塗布し、80℃で15秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は、15mg/ m^2 であった。

【0084】

表1の高分子化合物	0.3g
メタノール	100g
水	1g

次に、この基板上に下記感光液[A]を塗布することにより感光層を設ける。乾燥後の感光層塗膜量は1.2g/ m^2 であった。更に、真空密着時間を短縮させるため、特公昭61-28986号記載の方法でマット層を形成させることにより、感光性平版印刷版を作成した(実施例1~4)。

【0085】比較のため、基板[A]に処理も中間層を設けていない基板を作成した(比較例1、2)。更に比較のため、基板[B]の表面上に中間層を設けていない基板を作成し(比較例3)、また、基板[B]の表面上に本発明の高分子化合物に該当しない液を塗布し、80℃で15秒間乾燥した(比較例4、5)。次にこれらの基板上に実施例1~4と同様に感光層及びマット層を設け感光性平版印刷版を作成した。

【0086】

〔感光液A〕

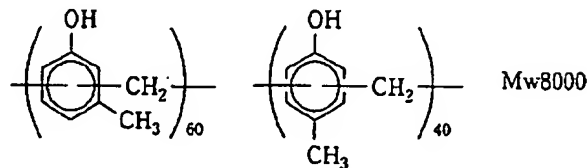
1, 2-ジアゾナフトキノン-5-スルホニルクロリドと ピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物(米国特 許第3,635,709号明細書の実施例1に記載されているもの)	0.8g
バインダー	
ノボラックI	1.5g
ノボラックII	0.2g
ノボラック以外の樹脂III	0.4g
p-ノルマルオクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂 (米国特許第4,123,279号明細書に記載されているもの)	0.02g
ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド	0.01g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.02g
安息香酸	0.02g
ピロガロール	0.05g
4-(p-N, N-ビス(エトキシカルボニルメチル) アミノフェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル) -S-トリアジン(以下トリアジンAと略)	0.07g
ビクトリアピュアブルーBOH(保土谷化学(株)製の	

37	38
対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸に変えた染料)	0.045g
F176PF (フッ素系界面活性剤)	
(大日本インキ化学工業(株)製)	0.01g
メチルエチルケトン	15g
1-メトキシ-2-プロパノール	10g

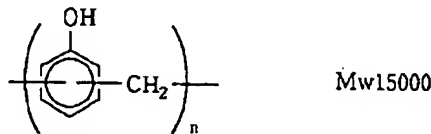
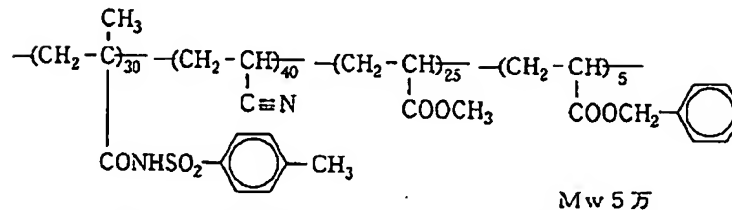
【0087】

* * 【化13】

ノボラック (I)



ノボラック (II)

ノボラック以外の樹脂
(III)

【0088】このように作成した感光性平版印刷版を1 30※ム(株)製PSプロセッサ900VRを用いて、30mの距離から3kWのメタルハライドランプにより1分 ℃12秒間現像した。
間画像露光し、次に示す現像液を用いて富士写真フイル※

現像液A: D-ソルビトール	5.1重量部
水酸化ナトリウム	1.1重量部
トリエタノールアミン・エチレンオキシド	
付加物(30モル)	0.03重量部
水	93.8重量部

現像液B: [SiO ₂] / [Na ₂ O] モル比1.2	
SiO ₂ 1.4重量%の珪酸ナトリウム水溶液	100重量部
エチレンジアミン・エチレンオキシド	
付加物(30モル)	0.03重量部

【0089】このように現像処理した後、非画像部の残色は非画像部の濃度と塗布前の基板の濃度の差を次のように目視評価した。

- ◎…非画像部と塗布前の基板に色の差が全くない
- …非画像部と塗布前の基板に色の差がほとんどない
- △…非画像部の方が塗布前の基板よりもわずかに濃く見える
- ×…非画像部の方が塗布前の基板よりも明らかに濃く見える

★2×…非画像部の方が塗布前の基板よりも極めて濃く見える

放置汚れはハイデル製印刷機SOR-Mにて、2000枚印刷後印刷版を印刷機から外し、60分間放置した後、に再度印刷を再開し、この時の非画像部のインキの払われかたを次のように評価した。

- …非画像部のインキの払われかたが速い
- △…非画像部のインキの払われかたがやや遅い

★50 ×…非画像部のインキの払われかたがとて遅い

2×…非画像部のインキの払われかたが極めて遅い
【0090】また、非画像部の白色化は非画像部の白色度と塗布前の基板の白色度の差を次のように目視評価した。

◎…非画像部と塗布前の白色度に差が全くない
○…非画像部と塗布前の白色度に差がほとんどない
△…非画像部の方が塗布前の基板よりもわずかに白く見える
×…非画像部の方が塗布前の基板よりも明らかに白く見える

*残色…非画像部に残色が認められるもの。
耐刷性は、小森印刷機(株)製印刷機スプリントを用いて、どれだけの枚数が印刷できるかを評価した。この印刷枚数が多いほど、耐刷性が良好であることを示す。

【0091】結果を表1に示す。結果より、本発明の感光性平版印刷版は、残色、放置汚れ、白色化および耐刷性の全てにおいて優れていることがわかる。

【0092】

【表1】

*10

表1

	基板	本発明の高分子化合物	現像液	残色	放置汚れ	白色化	耐刷性
実施例1	B	P-2	A	○	○	○	18万枚
実施例2	B	P-3	A	◎	○	◎	20万枚
実施例3	B	P-7	A	◎	○	◎	19万枚
実施例4	B	P-11	B	◎	○	◎	19万枚
比較例1	A	無し	A	△	2×	残色	20万枚
比較例2	A	無し	B	×	△	残色	20万枚
比較例3	B	無し	A	2×	○	残色	3万枚
比較例4	B	βアラニン	A	×	○	残色	4万枚
比較例5	B	βアラニン	B	×	○	残色	3万枚

【0093】(実施例5~11、比較例6~10)厚さ0.24mmのJIS A1050アルミニウム板の表面をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液を用い砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウム水溶液に70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、20% HNO_3 で中和洗浄、水洗した。これを $V_A=12.7\text{V}$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で260クーロン/ dm^2 の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ0.55 μm (Ra表示)であった。ひきつづいて30%の H_2SO_4 水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、20% H_2SO_4 水溶液中で電流密度14A/ dm^2 、陽極酸化皮膜量が2.5g/ m^2 相当になるように陽極酸化し、水洗して基板[C]を作成した。基板[C]を珪酸ナトリウム2.5重量%水溶液で30℃で10秒処理し、水洗して基板[D]を作成した。この様にして処理された基板[C]あるいは[D]の表面に表3に示した本発明の高分子化合物を塗布し、80℃で15秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は、15mg/ m^2 であった。

※【0094】

表2の高分子化合物 0.3g
メタノール 100g
水 1g

次に、この基板上に下記感光液[B]を塗布することにより感光層を設ける。乾燥後の感光層塗膜量は1.7g/ m^2 であった。更に、真空密着時間を短縮させるため、特公昭61-28986号記載の方法でマット層を形成させることにより、感光性平版印刷版を作成した(実施例5~10)。

【0095】比較のために基板[C]に処理も中間層も施していない基板をも作成した(比較例6、7)。更に比較のため、基板[D]の表面上に中間層を設けていない基板も作成した(比較例8)。また、基板[D]の表面上に本発明の高分子化合物に該当しない液を塗布し、80℃で15秒間乾燥した(比較例9、10)。次にこれらの基板上に実施例5~10と同様に感光層及びマット層を設け、感光性平版印刷版を作成した。

【0096】

〔感光液B〕

1, 2-ジアゾナフトキノーン-5-スルホニルクロリドと
ヒロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物(米国特許第3,635,709号明細書の実施例1に記載されているもの) 0.9g
バインダー
ノブラックIV 1.60g
ノブラックV 0.3g

41

42

p-ノルマルオクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂

(米国特許第4,123,279号明細書に記載されているもの)

0.02g

ナフトキノーン-1,2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド

0.01g

テトラヒドロ無水フタル酸

0.02g

安息香酸

0.02g

ピロガロール

0.05g

トリアジンA

0.07g

ビクトリアビュアブルーBOH(保土谷化学(株)製の

対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸に変えた染料)

0.10g

F176PF(フッ素系界面活性剤)

(大日本インキ化学工業(株)製の

0.06g

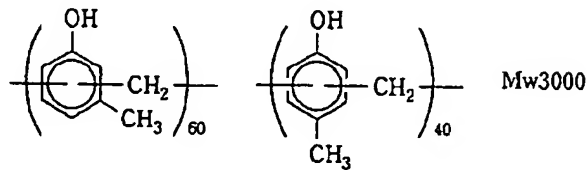
メチルエチルケトン

12.0g

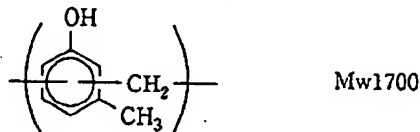
【0097】

* * 【化14】

ノブラック (IV)



ノブラック (V)



【0098】このように作成した感光性平版印刷版を実施例1と同様な方法で画像露光し、表2に示した様に前述の現像液A、B用いて実施例1と同様な方法で現像処理した。

※いて評価した。結果を表2に示す。結果より、本発明の感光性平版印刷版は、残色、放置汚れ、白色化および耐刷性の全てにおいて優れていることがわかる。

30 【0100】

【0099】このように現像処理したのち、実施例1と同様な方法で残色、放置汚れ、白色化および耐刷性につ※

【表2】

表2

	基板	本発明の 高分子化合物	現像液	残色	放置汚れ	白色化	耐刷性
実施例5	D	P-2	A	○	○	◎	21万枚
実施例6	D	P-1	A	○	○	○	19万枚
実施例7	D	P-4	A	◎	○	○	19万枚
実施例8	D	P-9	B	○	○	◎	20万枚
実施例9	D	P-10	A	◎	○	○	21万枚
実施例10	D	P-12	A	◎	○	○	20万枚
実施例11	D	P-15	A	◎	○	○	18万枚
比較例6	C	無し	A	○	2×	×	19万枚
比較例7	C	無し	B	△	△	△	18万枚
比較例8	D	無し	A	×	△	残色	1万枚
比較例9	D	トリエタノール-87ミン 塩酸塩	A	×	○	残色	3万枚
比較例10	C	トリエタノール-87ミン 塩酸塩	B	△	△	△	10万枚

【0101】

【発明の効果】上記の通り本発明によれば、残色、放置汚れ、白色化および耐刷性の良好なポジ型感光性平版印刷版を提供することができる。また、珪酸塩を含まない

現像液を用いて現像した場合においても、汚れおよび耐刷性の良好なポジ型感光性平版印刷版を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 宇野 誠次

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フィルム株式会社内